

І. І. Дідук, Г. А. Баглюк., Ю. М. Чувашов, О. М. Ященко

Інститут проблем матеріалознавства НАН України

ВПЛИВ ДОБАВОК ZrO_2 НА СТРУКТУРУ ТА ВЛАСТИВОСТІ РОЗПЛАВІВ ГІРСЬКИХ ПОРІД

Вивчено вплив добавок ZrO_2 на структуру та основні фізико-хімічні властивості алюмосилікатних розплавів різних складів та волокон на їх основі. Встановлено, що введення в склад розплаву до 10 % добавок оксиду цирконію призводить до суттєвого збільшення його в'язкості, температури верхньої межі кристалізації та звуження температурного інтервалу волокноутворення і збільшує величини кутів змочування у порівнянні з вихідним розплавом. Показано, що розплави на основі базальту відзначаються меншими значеннями в'язкості та значно меншою чутливістю до впливу добавок оксиду цирконію на характеристики в'язкості у порівнянні із андезіто-базальтом.

Ключові слова: розплав, базальт, волокно, в'язкість, змочування, оксид цирконію.

И. И. Дидук, Г. А. Баглюк., Ю. Н. Чувашов, О. М. Ященко

ВЛИЯНИЕ ДОБАВОК ZrO_2 НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА РОЗПЛАВОВ ГОРНЫХ ПОРОД

Изучено влияние добавок ZrO_2 на структуру и основные физико-химические свойства алюмосиликатных расплавов разных составов и волокон на их основе. Установлено, что введение в состав расплава до 10 % добавок оксида циркония приводит к существенному увеличению его вязкости, температуры верхней границы кристаллизации и сужению температурного интервала волокнообразования и увеличивает величины углов смачивания по сравнению с исходным расплавом. Показано, что расплавы на основе базальта отличаются меньшими значениями вязкости и значительно меньшей чувствительностью к воздействию добавок оксида циркония на характеристики вязкости по сравнению с андезитом-базальтом.

Ключевые слова: расплав, базальт, волокно, вязкость, смачивание, оксид циркония.

I. I. Diduk, G. A. Bagliuk, Yu. N. Chuvashov, O. M. Yaschenko

EFFECT OF ZrO_2 ON THE STRUCTURE AND PROPERTIES ROCKS MELTS

The effects of ZrO_2 additives on the structure and the basic physical and chemical properties of the aluminosilicate melts of different compositions and fibers based on them. The insertion in the melt up to 10 % of zirconium oxide additives results in a substantial increase in its viscosity, temperature and the upper limit of the crystallization temperature interval narrowing fiberization and increases contact angle values as compared with the original melt. It is shown that basalt melts differ lower viscosities and significantly less sensitivity to the effects of additives on viscosity of zirconium oxide as compared to the andesite-basalt melts.

Key words: melt, basalt, fiber, viscosity, wetting, zirconium oxide.

Вступ. Мінеральні (скляні, базальтові) волокна досить широко застосовуються в різних галузях промисловості [1-6]. Основні вимоги до таких волокон – високі показники міцності і хімічної стійкості. Найбільше волокон в світі виробляється із скла типу Е.

Так, зокрема, використання волокон в якості армуючих елементів бетонів підвищує їх міцність і тріщиностійкість [7, 8]. Найбільш придатне для таких цілей скловолокно із АR-скла, у складі якого значна кількість оксиду цирконію.

Базальтове волокно по хімічній стійкості знаходиться між скловолокном із Е-скла та спеціальним АR-волокном [9]. Одним з компонентів, який значною мірою впливає на підвищення хімічної стійкості скляних волокон є оксид цирконію. Однак, комплексна оцінка впливу добавок оксиду цирконію на реологічні та фізико-хімічні властивості скляних розплавів та волокон з них практично не проводилась.

Метою даної роботи було дослідження впливу добавок оксиду цирконію на структуру та основні фізико-хімічні властивості розплавів та волокон із гірських порід.

Матеріали та методики експерименту. Модифіковані стекла із гірських порід отримували із 11-ти видів вихідної сировини на основі андезіто-базальту (неперервні, грубі та штапельні волокна) та базальту (супертонкі штапельні волокна) у вихідному стані та з добавками ZrO_2 .

Хімічні склади різних проб андезито-базальту (№ 1÷5) та базальту (№ 6÷11), на основі яких отримували модифіковані стекла, приведені в табл. 1.

Таблиця 1

Хімічний склад сировини

Номер проби	Оксиди, % мас.									
	SiO ₂	TiO ₂	ZrO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O
1	52,84	0,50	-	17,28	8,97	1,66	6,30	7,10	2,20	1,60
2	52,32	0,49	1,00	17,11	8,88	1,64	6,24	7,03	2,18	1,58
3	51,52	0,49	2,50	16,85	8,75	1,62	6,14	6,92	2,15	1,56
4	50,20	0,48	5,00	16,42	8,52	1,58	5,99	6,75	2,09	1,52
5	47,56	0,45	10,00	15,55	8,07	1,49	5,67	6,39	1,98	1,44
6	49,93	2,5	-	12,63	4,77	9,94	5,45	9,49	2,35	0,85
7	44,94	2,25	10,00	11,37	4,29	8,95	4,91	8,54	2,12	0,77
8	39,94	2,00	20,00	10,10	3,82	7,95	4,36	7,59	1,88	0,68
9	34,95	1,75	30,00	8,84	3,34	6,96	3,82	6,64	1,65	0,60
10	29,96	1,50	40,00	7,58	2,86	5,96	3,27	5,69	1,41	0,51
11	24,97	1,25	50,00	6,32	2,39	4,97	2,73	4,75	1,18	0,43

Хімічний склад визначався декількома методиками – ваговим (по ГОСТ 2642.5-86), полум'яно-фотометричним, титриметричним та методом рентгеноспектрального аналізу на скануючому електронному мікроскопі „Camscan-4 DB” (Англія) з приставкою енергетичного рентгеноспектрального аналізу „Link-860”.

Розплави вихідних стекел отримували у високотемпературних лабораторних печах при температурах 1450-1600 °С, а також в промисловій індукційній печі при температурах 2400-2600 °С. Модифіковані стекла із розплаву андезито-базальту і оксиду цирконію отримували в лабораторних умовах при температурі витримки розплаву 1600 °С протягом 10-18 годин (в залежності від кількості добавки ZrO₂).

Синтезовані стекла використовували для отримання безперервних та штапельних волокон методом витягування [10] на лабораторній установці із діаметром фільтри 2,2 мм при швидкості витягування неперервного волокна 1580 м/хв., грубого – 5 м/хв., а супертонкі штапельні волокна отримували в промислових умовах на промисловій індукційній печі методом роздуву розплаву високошвидкісним турбулентними потоками повітря.

Кристалізаційну здатність визначали по температурі верхньої межі кристалізації $T_{\text{вмк}}$. В'язкість розплавів визначали на ротаційному віскозиметрі. Визначення крайового кута змочування проводили методом прямих спостережень шляхом заміру останнього на фотографії, отриманій при відповідній температурі на високотемпературному мікроскопі.

Дослідження структури розплавів та морфології отриманих з них волокон проводили на растровому електронному мікроскопі Tescan Mira 3 LMU (Tescan, Чехія).

Результати досліджень та їх обговорення. Результати дослідження структури стекел з різним вмістом оксиду цирконію показали, що застигле скло має достатньо однорідну дрібнокристалічну структуру, відносно високу густину $(2,89 - 3,0) \times 10^3$ кг/м³, незначну

поруватість (0,99 - 1,8) %, високу твердість. Після кристалізації скла частинки ZrO_2 розташовуються переважно у вигляді конгломератів по границях зерен скляної фази (рис. 1). Із збільшенням вмісту ZrO_2 в розплаві розміри конгломератів збільшуються (рис. 1, г).

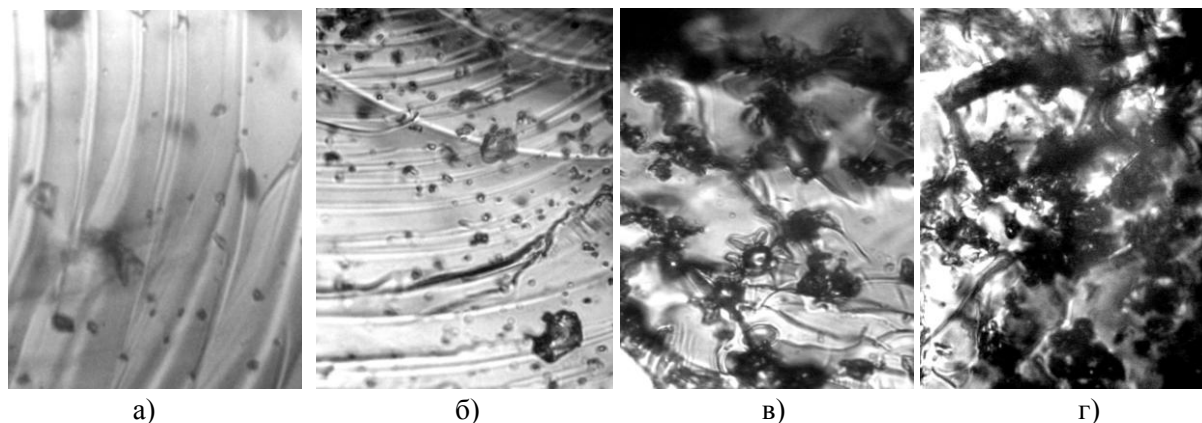


Рис. 1. Структура різних складів скла на основі базальтоподібної сировини із додаванням ZrO_2 :

а – андезіто-базальт + 1 % оксиду цирконію; б – андезіто-базальт + 2,5 % оксиду цирконію;
в – андезіто-базальт + 5 % оксиду цирконію; г) – андезіто-базальт + 10 % оксиду цирконію;

Однією з основних властивостей склоутворюючого розплаву, що характеризує внутрішню тертя, яке виникає при переміщенні одного шару розплаву відносно іншого є в'язкість, яка значною мірою визначає можливість формування скловолокон різними способами. Як видно з рис. 2, а, при збільшенні вмісту оксиду цирконію в розплаві андезіто-базальту з 0 до 10 % в'язкість розплаву при 1450 °С збільшується практично в'ятеро. Введення добавок оксиду цирконію призводить також до суттєвого збільшення температури верхньої межі кристалізації $t_{вмк}$ (рис. 2, б) розплавів від 1240 до 1380 °С.

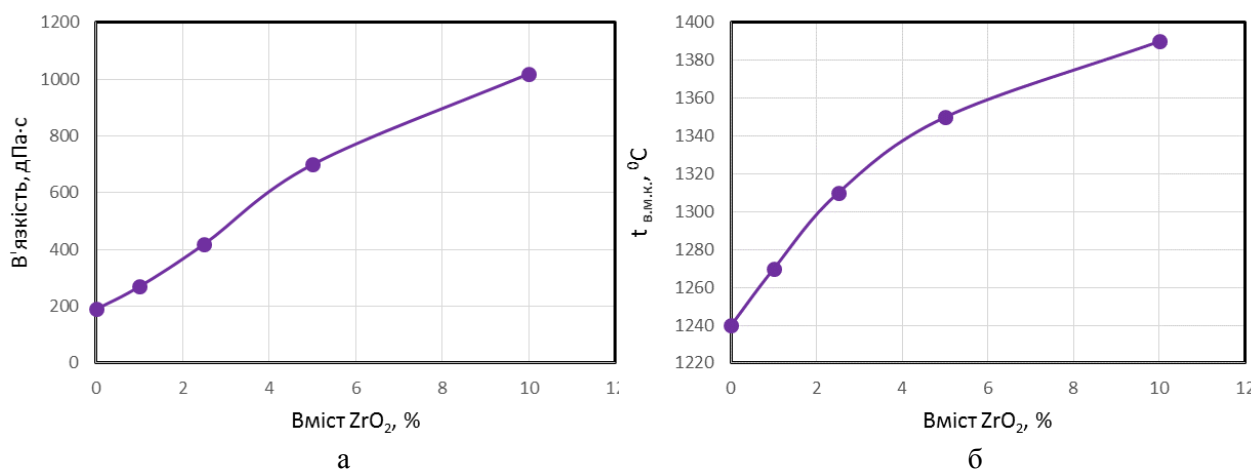


Рис. 2. Залежність в'язкості при 1400 °С (а) та температури верхньої межі кристалізації $t_{вмк}$ (б) від вмісту ZrO_2 в розплаві андезіто-базальту

Суттєво меншими значеннями в'язкості відзначаються розплави на основі базальту (рис. 3). При цьому, звертає на себе увагу значно менший вплив добавок оксиду цирконію на характеристики в'язкості розплаву базальту на всьому температурному інтервалі у порівнянні із андезіто-базальтом.

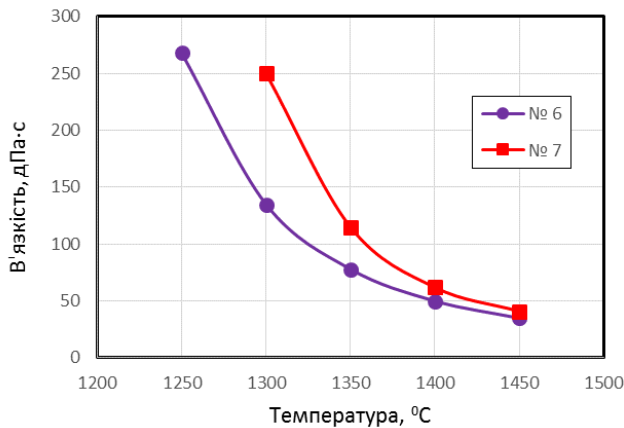


Рис. 3. Залежність в'язкості від температури розплаву базальту без оксиду цирконію (№ 6) та з 10 % ZrO_2 (№ 7, табл. 1)

При виготовленні волокон із силікатних розплавів стабільність процесу значною мірою визначаються конструкцією та матеріалом фільтрального вузла, який, як правило, виготовляється з платино-родієвих або інших жаростійких сплавів. Однією з важливих характеристик, що визначає взаємодію розплаву з матеріалом фільтри та суттєво впливає на стабільність процесу отримання волокон, є змочування розплавом матеріалу фільтри, що характеризується величиною крайового кута змочування.

Як видно з рис. 4, введення в розплав оксиду цирконію (криві 4 та 7) суттєво підвищує величини кутів змочування у порівнянні з вихідним розплавом (криві 1 та 6). В той же час, як для вихідних розплавів, так і для розплавів з ZrO_2 , значення кутів змочування для розплавів на основі андезіто-базальту (криві 1 та 4) перевищують відповідні параметри для розплавів на основі базальту (криві 6 та 7).

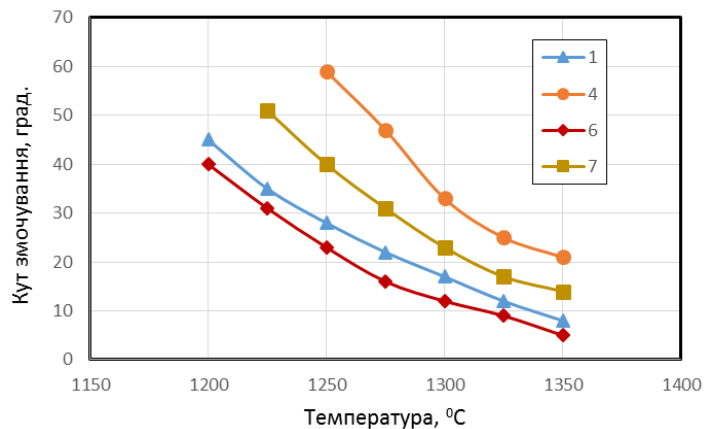


Рис. 4. Залежність крайового кута змочування від температури розплаву:

1 – андезіто-базальт; 4 – андезіто-базальт + 5 % ZrO_2 ; 6 – базальт; 7 – базальт + 10 % ZrO_2
(номери кривих відповідають номерам складів розплавів з табл. 1)

Із синтезованих стекел на лабораторній установці отримували відповідні волокна (рис. 5). Діаметр отриманих штапельних волокон лежить в межах 0,3 – 10,6 мкм. Результати дослідження процесу волокноутворення показали, що при збільшенні вмісту ZrO_2 в розплаві відбувається звуження температурного інтервалу волокноутворення (табл. 2), що ускладнює процес отримання скляних волокон. При цьому температура нижньої межі отримання волокон збільшується з 1370 °C для розплаву без оксиду цирконію, до 1490 °C – для скла з 10 % ZrO_2 .

Таблиця 2. Залежність температурного інтервалу волокноутворення безперервних волокон від вмісту ZrO_2 в розплаві

№ розплаву (табл. 1)	Вміст ZrO_2 , %	Час витримки розплаву при 1600 °С	Температурний інтервал волокноутворення безперервних волокон, °С
1	0	6*	1370-1450 (80)
2	1,0	10	1400-1450 (50)
3	2,5	12	1430-1460 (30)
4	5,0	15	1470-1490 (20)
5	10,0	18	1490-1500 (10)

Примітка: * - витримка при температурі 1450 °С

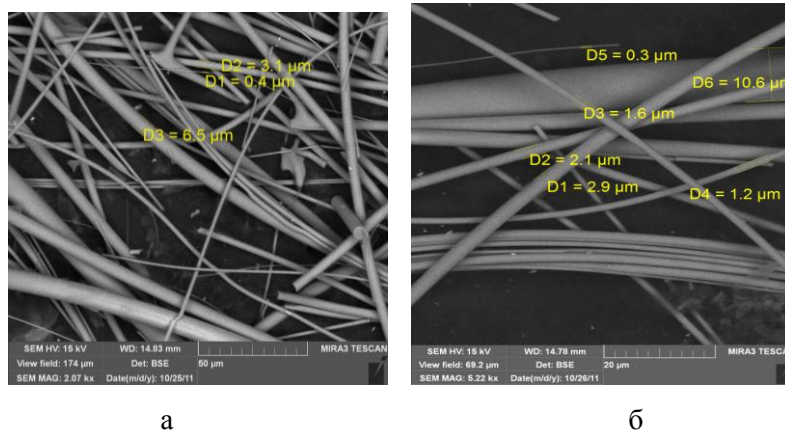


Рис. 5. Морфологія волокон отриманих з вихідного розплаву гірських порід базальтоподібного складу (а) та з розплаву з добавкою оксиду цирконію (б)

Висновки

1. Введення в склад розплаву до 10 % добавок оксиду цирконію призводить до суттєвого збільшення його в'язкості, температури верхньої межі кристалізації та звуження температурного інтервалу волокноутворення.

2. Розплави на основі базальту відзначаються меншими значеннями в'язкості та значно меншою чутливістю до впливу добавок оксиду цирконію на характеристики в'язкості у порівнянні із андезіто-базальтом.

3. Введення в розплав оксиду цирконію суттєво підвищує величини кутів змочування у порівнянні з вихідним розплавом. Як для вихідних розплавів, так і для розплавів з ZrO_2 , значення кутів змочування для розплавів на основі андезіто-базальту перевищують відповідні параметри для розплавів на основі базальту.

1. Дацкевич В.В., Смирнов А.Л., Семенов О.О. Базальтовые волокна, материалы и изделия / В.В. Дацкевич, // Базальтоволокнистые материалы. -М.: Информконверсия, 2001. С. 268-278.
2. Мэттьюз, Ф., Ролингс Р. Композитные материалы. Механика и технология. – М.: Техносфера, 2004. – 406 с.
3. Bernardo E. Novel basalt fibre reinforced glass matrix composites // J. Mater. Sci. – 2006. – **41**. – P. 1207–1211.
4. Czigány T. Basalt fiber reinforced hybrid polymer composites // Materials Science Forum. – 2005. – Vols. 473-474. – P. 59-66.
5. Sheard P. Expansion of composite materials applications // Adv. Mater. Technol. Int., London. – 1992. - P. 42-44.
6. Bindiganavile V., Banthia N. / Impact response of ultra-high-strength fiber-reinforced cement composite. // ACI Materials Journal. 2002. – Vol. 99, № 6. – P. 543-548.
7. Jongsung Sim, Cheolwoo Park, Do Young Moon. Characteristics of basalt fiber as a strengthening material for concrete structures // Composites: Part B. – 2005. – Vol. 36. – P. 504–512.
8. Berozashvili M. Continuous reinforcing fibers are being offered for construction, civil engineering and other composites applications // Adv. Mater. Com. News, Compos Worldwide. – 2001. – Vol. 21(6). – P.5-6.
9. Mhasker R.D., Shah Y.T. Stability Analysis of Glass Fibre Spinning-Glass Technol., 1977, 18, P. 152-158.
10. Джигирис Д.Д., Махова М.Ф. Основы производства базальтовых волокон и изделий. – М.: Теплоэнергетик, 2002. - 412 с.

Стаття надійшла в редакцію 25.03.2015.